

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：27102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K21047

研究課題名(和文) エナメル質の力学的性質を模倣した3Dプリント冠の開発

研究課題名(英文) Development of 3D-printable crown with mechanically compatible to human enamel

研究代表者

袖山 美奈子 (Sodeyama, Minako)

九州歯科大学・その他部局等・特別研修員

研究者番号：40911037

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、エナメル質と同じ力学的性質をもつ3Dプリント冠を創製することである。3Dプリント用レジン(前駆体)は、シリカナノ粒子、HEMA、溶媒、光重合開始剤、吸収剤からレジンから調製した。これをSLA方式の3Dプリンターにて造形し、焼成とレジン含浸を経て3Dプリントポリマー含浸セラミックス(PICN)を得た。3DプリントPICNの機械的性質、物理化学的性質、造形精度を評価した。3DプリントPICNはエナメル質の硬さと象牙質の弾性係数を有しており、優れた物理化学的性質を示した。造形精度は、光吸収剤の添加量に依存し、実験群の中では光吸収剤1%添加が最も造形精度が高かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、3Dプリント用素材の研究開発が精力的に行われており、種々の材料が実現されている。一方、エナメル質と同じ硬さの3Dプリント用素材を初めて報告したのは本研究のみである。将来的に、実用的なエナメル質と同じ力学的性質をもつ3Dプリント冠が実現すれば、次世代の歯科材料として期待できる。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop a novel 3D-printable polymer-infiltrated ceramic network (PICN) composite with mechanically comparable to human teeth. The 3D-printable resin was prepared from silica, HEMA, solvents, photo-initiator, and photo-absorber. The resin was printed using an SLA 3D-printer, then sintered, consequently resin-infiltration and polymerization. The obtained 3D-printed PICN was characterized by mechanical and physicochemical properties and printability. The results showed that the 3D-printed PICN had a mechanical compatibility with human teeth, superior physicochemical properties. The printability was improved by the addition of the photo-initiator up to 1%.

研究分野：歯科材料

キーワード：3Dプリント ポリマー含浸セラミックス エナメル質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

クラウンやインレーなどの歯冠修復物は、アレルギー性や毒性が低いこと、生体親和性が高いなどの生物学的生体適合性に加え、“噛む”ための機能、つまり力学的生体適合性が重要である。しかし、既存の歯科生体材料の力学的性質は、エナメル質とギャップがあり、エナメル質と同等の力学的性質をもつ歯科材料は未だ存在しない。したがって、エナメル質と同じ力学的性質をもつ新規歯科材料の開発が求められている。

また、コンピューター支援設計製造 (CAD/CAM) は、補綴装置の作製方法として広く普及している。CAD/CAM は加工方法の観点から切削加工と積層造形 (3D プリント) の 2 種類に分類される。前者はブロック素材から機械切削を行う技術であり、既に臨床で多用されている。一方、後者の 3D プリントは、材料を光などで固めながら積層していく方法であり、造形物の形状任意性や造形速度に優れる。しかし、3D プリントによって作製できる歯冠修復物 (以下、3D プリント冠) の開発事例は少なく、臨床で使用できる材料の種類は限られている。

これらの背景から、エナメル質と同じ力学的性質と 3D プリント造形性を兼ね備えた新規歯科材料が創製できれば、次世代の歯冠修復材料として期待できると考えられる。

2. 研究の目的

ポリマー含浸セラミックスの先行研究では、レジンとセラミックス骨格のナノ共連続構造を形成することで、エナメル質と同じ硬さをもつ素材が合成できることが示された¹⁾。また、著者らの先行研究では、3D プリント可能かつエナメル質と同じ硬さをもつ新素材を開発した²⁾。そこで本研究では、著者らの先行研究にて開発した新素材を基盤とし、エナメル質と同じ力学的性質をもつ新規 3D プリント材料を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

3D プリント用レジン (前駆体) は以下のように行なった²⁾。まず、フュームドシリカナノ粒子、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA)、フェノキシエタノール (POE)、1-プロパノール (PrOH) を所定の重量比になるように自回転ミキサーを用いて練和した。さらに光重合開始剤と光吸収剤を加え、再度自回転ミキサーを用いて練和した。得られた前駆体レジンを用いて 3D プリント用レジンとした。

調製した 3D プリント用レジンを用いて市販のステレオリソグラフィ方式の 3D プリンターを用いて所望の形状に造形した。3D プリントに用いたデータは、3D-CAD (Fusion360、Autodesk) にて設計した。造形物の表面に残存した未重合モノマーをイソプロピルアルコールにて超音波洗浄にて除去した後、技工用光重合器にてポストキュアを上下 5 分間ずつ行うことで完全硬化した。硬化体を電気炉に入れ、1150℃で焼成することで多孔質シリカを得た。多孔質シリカはウレタンジメタクリレート (UDMA) をベースモノマーとしたレジンモノマー液に浸漬した後、加熱重合を行うことで 3D プリント PICN を作製した。

3D プリント PICN の微細構造は、FE-SEM と FT-IR にて評価した。3D プリント PICN の機械的性質は、三点曲げ試験とビッカース硬さ試験にて評価した。物理化学的性質は、吸水量・溶解量試験にて評価した。造形精度は、造形物を口腔内スキャナーにて計測したものを STL データと重ね合わせることで評価した。

4. 研究成果

3D プリント PICN の微細構造を FE-SEM にて観察したところ、ナノレベルのシリカ骨格とポリマー骨格の共連続構造が観察された。また、FT-IR にて分子構造について調べたところ、アモルファスシリカと PUDMA-PTEGDMA 共重合体に起因する吸収ピークが観察された。これらの結果より、シリカ/PUDMA-PTEGDMA 共重合体の共連続構造をもつ 3D プリント PICN が作製できたことが分かった。

3D プリント PICN の機械的性質の評価結果より、焼成時間を 1 時間から 4 時間の間で変更することで、ビッカース硬さと弾性係数を制御できることが分かった。特に、ビッカース硬さは焼成時間の影響を受けやすく、約 100-400 の値で制御できることが分かった。また、3D プリント PICN の機械的性質は、焼成時間だけでなく、含浸させるレジンの種類やその重合方法も影響を及ぼした。作製条件を最適化した結果、3D プリント PICN のビッカース硬さは約 300Hv、弾性係数は約 18GPa を示した。これらの値は、エナメル質のビッカース硬さ (270-366Hv)、象牙質の弾性係数 (10-20GPa) に近い値であった。また、3 点曲げ強さは約 140MPa を示し、小臼歯クラウンとして使用可能な値を有していた。また吸水量と溶解量は、市販の CAD/CAM 用コンジットレジンと同等 (それぞれ 25 µg/mm³、0 µg/mm³) であった。これら機械的性質と物理化学的性質は、レジン系歯冠修復物の基準値を満たしていることから、新規 3D プリント PICN は実用的な物性をもつことが示された。

3D プリント PICN の造形精度は、光吸収剤の添加量によって変化し、光吸収剤を 1wt% 添加したものが最も良いことがわかった。造形物の表面清浄は、アルコールの洗浄時間に影響を受けるこ

とがわかった。本実験条件下では、1分以内の超音波洗浄が良いことが示唆された。さらに、焼成条件の最適化について検討した。3D プリントした造形物を電気炉にて焼成し、亀裂の発生の有無を調べた。焼成温度である 1150℃ まで仮焼をせずに昇温した場合、多くの亀裂が発生した。一方、600℃ にて仮焼を行なったのち、1150℃ にて焼成した試料は亀裂の発生が少なくなることがわかった。以上のことから、3D プリントの条件だけでなく、洗浄方法や焼成条件が重要であることが明らかとなった。一方、今回の作製方法では、造形誤差を 1%以内にはできなかった。造形物を焼成する際に大きな変形によって部分的に湾曲が生じることが原因であると考えられる。今後の研究によって、造形精度の向上を行う必要があると考えられる。

参考文献

- 1) Ikeda H, Nagamatsu Y, Shimizu H. Preparation of silica-poly(methyl methacrylate) composite with a nanoscale dual-network structure and hardness comparable to human enamel. Dent Mater 2019; 35: 893-899.
- 2) Sodeyama MK, Ikeda H, Nagamatsu Y, Masaki C, Hosokawa R, Shimizu H. Printable PICN composite mechanically compatible with human teeth. J Dent Res 2021; 100: 1475-1481.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1. 著者名 Ikeda Hiroshi, Kawajiri Yohei, Sodeyama Minako Kibune, Yano Haruka Takesue, Nagamatsu Yuki, Masaki Chihiro, Hosokawa Ryuji, Shimizu Hiroshi | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 A SiO ₂ /pHEMA-Based Polymer-Infiltrated Ceramic Network Composite for Dental Restorative Materials | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Composites Science | 6. 最初と最後の頁 17~17 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/jcs6010017 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|